

THERMOPLASTIC RESIN FOR MOLDING EQUIVALENT MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR EQUIVALENT RECYCLING

Publication number: JP2002105332

Publication date: 2002-04-10

Inventor: SUZUKI YASUKIMI

Applicant: FUJI XEROX SUZUKA

Classification:

- **international:** C08J11/06; C08L9/00; C08L51/04; C08L101/00;
C08J11/00; C08L9/00; C08L51/00; C08L101/00; (IPC1-
7); C08L101/00; C08J11/06; C08L9/00; C08L51/04;
C08L25/06; C08L25/12; C08L71/12

- **European:**

Application number: JP20000356781 20001122

Priority number(s): JP20000356781 20001122; JP19990333447 19991124;
JP20000226963 20000727

Report a data error here

Abstract of JP2002105332

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin which can be used as a material for producing equivalent molded articles, even when repeatedly recycled, and is used for molding the equivalent molded articles. **SOLUTION:** This thermoplastic resin used for molding the equivalent molded articles, characterized by adding to a molding thermoplastic resin an olefinic rubber and/or an acrylic rubber to which the compatibility with the resin has been imparted by graft-polymerizing a monomer equivalent or similar to a monomer constituting the molding thermoplastic resin. The olefinic rubber and/or the acrylic rubber have excellent heat resistance, ozone resistance, oxidation resistance and durability, and scarcely change the effects for improving the impact resistance of the thermoplastic resin even with a heat history affected by repeated recycling treatments, and can be used as a material for molded articles having an equivalent value to that of a molded article produced from the virgin resin, namely the equivalent molded article.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105332

(P2002-105332A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 L 101/00
C 08 J 11/06
C 08 L 9/00
51/04
// C 08 L 25:06

識別記号

F I
C 08 L 101/00
C 08 J 11/06
C 08 L 9/00
51/04
25:06

テマコート[®] (参考)
4 F 3 0 1
4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-356781(P2000-356781)
(22) 出願日 平成12年11月22日 (2000.11.22)
(31) 優先権主張番号 特願平11-333447
(32) 優先日 平成11年11月24日 (1999.11.24)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2000-226963(P2000-226963)
(32) 優先日 平成12年7月27日 (2000.7.27)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)
特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年2月1日
日経BP社発行の「日経メカニカル2000年2月号」に発表

(71) 出願人 000251288
鈴鹿富士ゼロックス株式会社
三重県鈴鹿市伊船町1900番地
(72) 発明者 鈴木 康公
三重県鈴鹿市伊船町1900番地 鈴鹿富士ゼロックス株式会社内
(74) 代理人 100075476
弁理士 宇佐見 忠男
F ターム (参考) 4F301 AA15 AA20 AA28 CA07 CA11
4J002 AA01W AC02W AC02Y BB12W
BC02W BC03W BC06W BG04W
BN06X BN12X BN14X BN15W
CH07W GT00

(54) 【発明の名称】 等価成形品成形用熱可塑性樹脂および等価再生方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、リサイクルを繰り返しても同等な価値を有する成形品の材料として使用出来る等価成形品成形用熱可塑性樹脂を提供することにある。

【解決手段】 成形用熱可塑性樹脂に、該成形用熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体をグラフト重合させることによって、該樹脂との相容(溶)性を付与したオレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムを等価再生性改良剤として添加して等価再生性を向上せしめる。該オレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムは熱安定性、耐熱性、耐オゾン性、耐酸化性、耐久性に優れ、リサイクルを繰り返すことによって及ぼされる熱履歴によても、該熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良する効果が殆ど変化せず、バージン材を使用した成形品と同等な価値を有する成形品即ち等価成形品の材料として使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】成形用熱可塑性樹脂に、該成形用熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体をグラフト重合させることによって該樹脂との相容(溶)性を付与したオレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムを等価再生性改良剤として添加したことを特徴とする等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項2】該成形用熱可塑性樹脂にはジエン系ゴムが添加されている請求項1に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項3】該等価成形品成形用熱可塑性樹脂は、250°Cで1.0時間の加熱によってIZOD衝撃強度(ASTM-D256)がバージン樹脂の70%以上確保されている成形用熱可塑性樹脂である請求項1または2に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項4】該オレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムへの該単量体のグラフト率は20重量%以上である請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項5】該成形用熱可塑性樹脂はスチレン系単量体を重合させた樹脂であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体である請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項6】該成形用熱可塑性樹脂はニトリル系単量体・スチレン系単量体との共重合体であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムにニトリル系単量体とスチレン系単量体とがグラフト重合されているグラフト重合体である請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項7】該成形用熱可塑性樹脂はポリフェニレンエーテル系樹脂であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび/またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体である請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項8】該等価再生性改良剤はエチレン・プロピレン共重合体および/またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体にスチレン系単量体および/またはニトリル系単量体をグラフト重合させたゴム状重合体である請求項1～7に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項9】該エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体はエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン三元共重合体である請求項8に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項10】該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体中のエチレン/プロピレンモル比は60/40以上である請求項8または9に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項11】該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体のムーニー

粘度(ML₁₊₄、100°C)は5～150である請求項8～10に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項12】該アクリル系ゴムはn-ブチルアクリレート/ブタジエンのモル比が50/50以上である請求項1～7に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項13】該アクリル系ゴムにはニトリル系単量体とスチレン系単量体とが20/80～30/70の重量比でグラフト重合されている請求項1～7および12に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項14】請求項1～13に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂の成形品のスクラップから得られる成形材料によってIZOD衝撃強度(ASTM-D256)が元の成形品の90%以上である等価成形品を成形することを特徴とする熱可塑性樹脂の等価再生方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は等価成形品の材料として再利用するための成形用熱可塑性樹脂および該熱可塑性樹脂の等価再生方法に関するものである。

【0002】

【発明の背景】熱可塑性樹脂成形品廃棄物のリサイクルには、該成形品の廃棄物の材料である熱可塑性樹脂を解重合して単量体を取出したり、あるいは化学的な処理による生成物を利用するケミカルリサイクル、該成形品廃棄物を焼却処理して発生する熱エネルギーを利用するサーマルリサイクル、および成形品廃棄物を粉碎加熱溶融せしめてペレット等にして成形材料として再利用するマテリアルリサイクルとに大別されるが、ケミカルリサイクルでは化学的処理を必要とし、サーマルリサイクルでは焼却処理の際の大気汚染が問題となり、したがってマテリアルリサイクルは望ましいリサイクルの態様である。マテリアルリサイクルにおいて、特に望ましいものは等価再生、即ちバージン樹脂による成形品の廃棄物から再生された樹脂が、その成形品と等しい価値のある成形品即ち等価成形品の材料として使用できるようにすることである。本発明は成形用熱可塑性樹脂の上記マテリアルリサイクルにおける等価再生性(以下単に等価再生性という)を確保することを目的とする。

【0003】

【従来技術】熱可塑性樹脂成形品廃棄物をリサイクルするためには、上記したように粉碎、あるいは必要とあれば加熱溶融、ペレット化等の工程を経る。したがってリサイクルの度に該廃棄物の材料である熱可塑性樹脂には軟化点以上あるいは溶融点以上の熱が及ぼされ、さらには混合攪拌等の機械的ストレス(たとえば圧力等)が及ぼされる。したがってこのような加熱や機械的ストレスが重なれば、該熱可塑性樹脂は変性(劣化)され、得られる成形品の衝撃性等の機械的性質が低下して来る。

【0004】特にアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂(ABS)、スチレングラフトブタジエ

ンゴムを含有する耐（高）衝撃性ポリスチレン（HIPS）等は、含有するブタジエンゴム部分が熱劣化し易く、リサイクルを繰返すと機械的性質が劣化し易い。

【0005】さらに上記ブタジエンゴムを含む熱可塑性樹脂と、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド樹脂（PA）、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリプロピレン（PP）に代表されるポリオレフィン等との混合物、ポリマーブレンド、またはポリマー・アロイは成形材料として多用されているが、やはりブタジエンゴム部分の熱劣化により、リサイクルを繰返すと機械的性質が劣化し易い。また、上記ブタジエンゴムを含む熱可塑性樹脂とエステル系樹脂（たとえば、PC、PET、PBT等）との混合物（ポリマーブレンド、ポリマー・アロイ等）は前記エステル系樹脂が加水分解し易い性質をもっているので、さらに機械的性質の劣化は大きくなる。

【0006】上記リサイクルによる熱可塑性樹脂の機械的性質、特に耐衝撃性の劣化を防止する手段として、従来熱可塑性樹脂成形品廃棄物から回収された熱可塑性樹脂に相容性および／または相溶性（以下単に相容（溶）性と云う）のあるゴムあるいは熱可塑性エラストマー等のリサイクル助材を添加する方法が提供されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記リサイクル助材を使用する従来の方法では、リサイクルの度に該リサイクル助材を添加する手間および材料コストがかかり、しかもリサイクルのターン数が重なれば該リサイクル助材の含有量も漸増し、得られる成形品の物性にも影響が及ぼされ、等価再生が不可能となり、低価値の成形品の材料としてしか再使用できなくなるという問題点があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決する手段として、成形用熱可塑性樹脂に、該成形用熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体をグラフト重合させることによって該樹脂との相容（溶）性を付与したオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを等価再生性改良剤として添加した等価成形品成形用熱可塑性樹脂を提供するものである。該成形用熱可塑性樹脂にはジエン系ゴムが添加されていてもよく、また該等価成形品成形用熱可塑性樹脂は、250°Cで1.0時間の加熱によってIZOD衝撃強度（ASTM-D256）が元の成形品の90%以上である等価成形品を成形する熱可塑性樹脂の等価再生方法を提供するものである。

等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体であることが望ましく、該成形用熱可塑性樹脂はジエン系ゴムが添加されているアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにニトリル系単量体とスチレン系単量体とがグラフト重合されているグラフト重合体であることが望ましい。さらに例えば該成形用熱可塑性樹脂はポリフェニレンエーテル（PPE）系樹脂であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体であることが望ましい。また該等価再生性改良剤はエチレン・プロピレン共重合体および／またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体にスチレン系単量体および／またはニトリル系単量体をグラフト重合させたゴム状重合体である事が望ましい。該エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体はエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン三元共重合体であることが望ましく、該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体中のエチレン／プロピレンモル比は60/40以上であることが望ましい。また該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体のムーニー粘度（ML₁₊₄、100°C）は5～150であることが望ましい。該アクリル系ゴムはn-ブチラクリレート／ブタジエンのモル比が50/50以上であることが望ましく、また該アクリル系ゴムにはアクリロニトリルとスチレンとが20/80～30/70の重量比でグラフト重合されていることが望ましい。

【0009】さらにまた本発明は等価成形品成形用熱可塑性樹脂の成形品のスクラップから得られる成形材料によってIZOD衝撃強度（ASTM-D256）が元の成形品の90%以上である等価成形品を成形する熱可塑性樹脂の等価再生方法を提供するものである。

【0010】

【作用】該オレフィン系ゴムやアクリル系ゴムは、ポリスチレン系樹脂例えばポリスチレン（PS）、ニトリル系単量体・スチレン系単量体との共重合体（例えばアクリロニトリル・スチレン共重合体、即ちAS）等のスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル等に対してはそのままでは相容（溶）性が乏しい。そこで該オレフィン系ゴムやアクリル系ゴムにこれら熱可塑性樹脂に対する相容（溶）性を付与するために、該オレフィン系ゴムあるいはアクリル系ゴムに、上記熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体をグラフト重合させる。たとえばポリスチレンの場合には該オレフィン系ゴムあるいはアクリル系ゴムに同一の単量体即ちスチレン系単量体をグラフト重合させ、アクリロニトリル・スチレン共重合体の場合には該オレフィン系ゴムあるいはアクリ

ル系ゴムに同一の単量体即ちニトリル系単量体とステレン系単量体とをグラフト重合させ、ポリフェニレンエーテル、またはステレン系樹脂、その他の樹脂によって変性された変性ポリフェニレンエーテルの場合には該オレフィン系ゴムあるいはアクリル系ゴムに該ポリフェニレンエーテルのフェニレンエーテルユニットおよび/またはポリスチレンと相容(溶)性を示すグラフト鎖を形成する単量体であるステレン系単量体をグラフト重合せれば、該オレフィン系ゴムあるいはアクリル系ゴムのソルビリティーパラメーターが各熱可塑性樹脂のソルビリティーパラメーターと同一または近似して良好な相容(溶)性を獲得するに至る。

【0011】上記のように成形用熱可塑性樹脂に等価再生性改良剤として添加されるグラフト重合体は、該熱可塑性樹脂と相容(溶)性を有するから、該熱可塑性樹脂中に安定に分散する。そして該グラフト重合体のオレフィン系ゴムあるいはアクリル系ゴムは、熱安定性、耐熱性、耐久性等に優れており、リサイクルを繰返してもそれ自体の機械的性質が劣化しにくい。したがってこのような等価再生性改良剤を添加された熱可塑性樹脂、特にジエン系ゴムが添加されている熱可塑性樹脂であってもリサイクルの繰返しによって機械的性質、特に耐衝撃性が劣化しにくい。例えば本発明の熱可塑性樹脂は、20回以上の繰返しリサイクルに相当する熱量、250°C、1時間の加熱によっても、IZOD衝撃強度(ASTM -D 256)はバージン材の70%以上が確保され、1回のリサイクルにおける上記IZOD衝撃強度は元の成形品の90%以上が確保される。したがって該熱可塑性樹脂の成形品の廃棄物から再生された熱可塑性樹脂はそのまま、上記成形品と同等な価値のある成形品、即ち等価成形品の材料として使用することができる。本発明ではこのような性質を等価再生性と呼ぶことにする。本発明を以下に詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】〔成形用熱可塑性樹脂〕本発明の対象とする成形用熱可塑性樹脂は一般的に成形に用いられている熱可塑性樹脂であれば種類を問わない。該熱可塑性樹脂を例示すれば、ステレン系単量体を重合せしめてなるポリスチレン系樹脂、例えばポリスチレン(PS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ニトリル系単量体・ステレン系単量体との共重合体であるステレン系樹脂、例えば、アクリロニトリル・ステレン共重合体(AS)、ニトリル系単量体・ステレン系単量体・ブタジエン系ゴムからなる樹脂例えば、アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合体(ABS)等のステレン系樹脂、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリメチルメタクリレート

(PMMA)等のエンジニアリングプラスチック、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)等のポリエステル樹脂等、あるいは上記熱可塑性樹脂の二種以上の混合物である。本発明の方法が特に有用であるのは、ポリスチレン系樹脂、ニトリル系単量体・ステレン系単量体との共重合体、PPE、前記したように熱劣化しやすいブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム等のジエン系ゴムを含むABS、HIPS、あるいはABSおよび/またはHIPSを含む変性PPE、PP、ABSおよび/またはHIPSとPC、PA、PBT、PSF、PEI等との混合物、ポリマーブレンド、またはポリマー・アロイである。以下に上記熱可塑性樹脂のいくつかについて詳細な説明をおこなう。

【0013】(A:ステレン系樹脂)本発明の対象とするステレン系樹脂とは、重合体中にステレン系単量体を少なくとも25重量%以上含有する樹脂であり、ステレン系単量体の単独重合体または該ステレン系単量体の二種以上の共重合体、該ステレン系単量体と該ステレン系単量体と共に重合可能な他の単量体の一種または二種以上の共重合体、上記ジエン系ゴムに上記ステレン系単量体の単独もしくは二種以上をグラフト重合せしめたグラフト共重合体、上記ステレン系樹脂と上記ジエン系ゴムとのミクロブレンドあるいはポリマーブレンド等が含まれる。

【0014】上記ステレン系樹脂の代表的なものとしては、ステレン単独重合体であるポリスチレン(PS)、上記ジエン系ゴムにステレンをグラフト重合したゴム状重合体とポリスチレンとのブレンドポリマーである耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル・ステレン共重合体(AS)、ステレン・ブタジエン共重合体、ステレン・α-メチルスチレン共重合体、ステレン・無水マレイン酸共重合体、ステレン・メチルメタクリレート共重合体、ステレン・エチレン共重合体、ステレン・エチレン・プロピレン・ブタジエン共重合体、ブタジエンゴムにアクリロニトリルとステレンとをグラフト重合したグラフト重合体とアクリロニトリル・ステレン共重合体とのブレンドポリマーであるABS、塩素化ポリエチレンとアクリロニトリル・ステレン共重合体との混合樹脂であるACS、オレフィン系ゴムにアクリロニトリルとステレンとをグラフト重合したオレフィン系ゴム含有のアクリロニトリルとステレンとの3元共重合体とアクリロニトリル・ステレン共重合体との混合樹脂であるAES、アクリル系ゴムにアクリロニトリルとステレンとをグラフト重合したアクリル系ゴム含有のアクリロニトリルとステレンとの3元共重合体とアクリロニトリル・ステレン共重合体との混合樹脂であるAAS、アクリロニトリル・ジメチルシロキサン・ステレン共重合体とアクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合樹脂との混合樹脂であるASiS等がある。

【0015】(B:ポリフェニレンエーテル(PPE)系樹脂)本発明が対象とするPPE系樹脂の代表的なものとしては、2,6-キシレノールを銅触媒で酸化重合して得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)があるが、さらに2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテルと2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテルとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等がある。また上記PPE系樹脂にスチレン系樹脂および/またはアミド系樹脂等で変性したものも本発明のPPE系樹脂に含まれる。

【0016】(C:ポリカーボネート樹脂(PC樹脂))本発明においてPC樹脂は成形(型)用熱可塑性樹脂として単独に使用されることもできるが、主として上記スチレン系樹脂やPPE系樹脂等と混合してポリマーイ・ポリマーブレンドとする材料として使用される。上記PC樹脂(芳香族PC樹脂)としては、芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導されたポリ炭酸エステルであれば特に制限はない。

【0017】上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、たとえば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールAともいう)、テトラメチルビスフェノールA、テトラブロムルビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル等を使用することができるが、通常はビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系ジヒドロキシ化合物が選択され、特にビスフェノールA、またはビスフェノールAと他の芳香族ジヒドロキシ化合物との組み合わせが好ましい。

【0018】(D:ポリオレフィン系樹脂)ポリオレフィン系樹脂とは、 α -オレフィンの一種または二種以上をラジカル開始剤、金属酸化物系触媒、チグラー・ナック触媒、カミンスキ触媒等を使用して重合することによって得られる樹脂であり、上記樹脂は二種以上混合されてもよい。上記 α -オレフィンは α 位に重合性の二重結合を有する直鎖状・分岐状あるいは環状オレフィンであって、通常炭素数2~8のものが選ばれる。上記 α -オレフィンの具体例としてはエチレンおよびプロピレンがある。本発明の対象であるポリオレフィン系樹脂には、 α -オレフィンと共に重合可能な他の単量体が共重合されてもよい。

【0019】他の単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリールマレイン酸イミド、アルキルマレイン酸イミド等の α - β 不飽和有機酸またはその誘導体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルトリメチルメトキシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルト

リメトキシラン等のビニルシランがあり、さらに1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-4-メチル-1,4-ヘキサジエン、ジシクロペントジエン、エチリデンノルボルネン(4-エチリデン-2-ノンボルネン)等の非共役ジエンを少量共重合させてもよい。

【0020】上記ポリオレフィン系樹脂として代表的なものは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等である。

【0021】上記ポリオレフィン系樹脂は、単独または二種以上の混合物の状態で成形材料として使用されるが、さらに上記スチレン系樹脂、例えばPS、HIP-S、AS、ABS樹脂、PPE系樹脂等の他の熱可塑性樹脂と混合されてもよい。

【0022】(E:ポリマーブレンド、ポリマーイロイ)以上、本発明の対象である成形用熱可塑性樹脂の代表的なものについて詳細な説明をおこなったが、上記熱可塑性樹脂は二種以上を混合してポリマーブレンドあるいはポリマーイロイとされてもよい。

【0023】上記ポリマーブレンドあるいはポリマーイロイはたとえば押出成形機におけるスクリュー混練等によって製造される。さらに上記成形用熱可塑性樹脂には、耐衝撃性を改良するために、前記ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム等例えば、NR、BR、SBR、STR、IR、CR、CBR、IBR、IBBR、IIR、アクリルゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、ポリエーテルゴム、エビクロルヒドリンゴム、クロロブチルゴム水素化ニトリルゴム、フッ素系ゴム等のゴム類やエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、塩化ビニル等で代表されるビニル系樹脂、ポリノルボリネン等の他の熱可塑性樹脂が混合されてもよい。

【0024】さらに上記熱可塑性樹脂の耐衝撃性を改良するためには、熱可塑性エラストマー(TPE)を添加してもよい。該熱可塑性エラストマーとは常温で加硫ゴムの性質を有するが熱可塑性で熱成形可能なものであり、ハードセグメントとソフトセグメントとによって構成されるものである。該TPEとしては、ウレタン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ビニル系エラストマー、エステル系エラストマー等がある。

【0025】[等価再生性改良剤]

(A:オレフィン系ゴムグラフト重合体)本発明の等価再生性改良剤に使用されるオレフィン系ゴムは α -オレフィンの一種または二種以上の重合体、あるいは該 α -オレフィンの一種または二種以上と共に重合可能な他の単量体の一種または二種以上の共重合体であり、特にエチレンと他の α -オレフィンの一種または二種以上との共重合体あるいはさらにそれらと共に重合可能な他の単量体、特に非共役ジエン化合物との共重合体である。上記

エチレン- α -オレフィン系共重合体において、エチレンと共に重合される单量体として使用される α -オレフィンとは、炭素数が3~12の α -オレフィンがあり、具体的にはプロピレン、ブテン-1、4メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等がある。

【0026】該非共役ジエン化合物としては、たとえばジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2、5-ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-ブロペニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、4, 7, 8, 9-テトラヒドロ-インデン、およびイソプロピリデンテトラヒドロ-インデン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5, 9-シクロドデカトルエン、6-メチル-4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、2, 2'-ジシクロペンテニル、トランス-1, 2-ジビニルシクロブタン、1, 4-ヘキサジエン、2-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタトリエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン等がある。

【0027】これら非共役ジエン化合物の中で好ましいものは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、および/またはジシクロペンタジエン(DCP)、さらに好ましくはジシクロペンタジエンがある。5-エチリデン-2-ノルボルネンを用いたオレフィン系ゴムグラフト重合体とAS、またはPSとの混合樹脂は成形品の外観が良好になる。またオレフィン系ゴムグラフト重合体において、その主成分をなすゴムとしてEPMよりもEPDMを用いた方が成形用熱可塑性樹脂の衝撃強度を高くすることができる。

【0028】本発明に使用されるオレフィン系ゴムグラフト重合体におけるエチレン- α -オレフィン、および必要に応じて使用される非共役ジエン化合物の使用割合は、モル分率で好ましくは、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン化合物=0.2~1.0/0.2~0.8/0~0.2、さらに好ましくは、0.5~0.9/0.25~0.75/0~0.1であり、エチレン/プロピレンのモル比は60/40以上、望ましくは65/35以上即ち等価再生性の点からみれば、エチレンリッチなEPMあるいはEPDMを使用することが望ましい。

【0029】また本発明に使用されるエチレン- α -オレフィン系共重合体のムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)は、等価再生性の点からみて好ましくは5~15

0、さらに好ましくは、10~120、最適値は20~80である。

【0030】上記オレフィン系ゴムの代表的なものは、エチレン・プロピレン共重合ゴム(EPM)、エチレン・プロピレン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム(EPDM)、エチレン・ブテン共重合ゴム(EBM)、エチレン・ブテン・非共役ジエン化合物三元共重合ゴム(EBDM)である。該EBDMに使用される非共役ジエン化合物は上述したEPDMの場合と同じである。

【0031】上記オレフィン系ゴムには対象である熱可塑性樹脂に相容(溶)性を付与するためにスチレン系单量体やニトリル系单量体がグラフト重合せしめられる。上記オレフィン系ゴムにグラフト重合させるスチレン系单量体としては、例えばスチレン、 α -アルキルモノビニリデン芳香族单量体(たとえば α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、 α -メチルジアルキルスチレン等)、環置換アルキルスチレン(たとえばo、m、またはp-ビニルトルエン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-第三級ブチルスチレン等)、環置換ハロスチレン(たとえばo-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-プロモスチレン、2, 4-ジクロロスチレン等)、環-アルキル、環ハロー置換スチレン(たとえば2-クロロ-4-メチルスチレン、2, 6-ジクロロスチレン等)ビニルナフタレン、ビニルアントラゼン等のスチレン系单量体の一種、またはこれらの混合物が用いられる。

【0032】また一般にアルキル置換基は1~4個の炭素原子を有し、直鎖および分岐アルキル基の両方が含まれる。

【0033】上記オレフィン系ゴムにグラフト重合せしめるニトリル系单量体としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フマロニトリルおよびこれらの混合物があげられる。

【0034】上記スチレン系单量体およびニトリル系单量体以外に他の单量体を共重合させてもよい。上記他の单量体(第3成分)とは上記スチレン系单量体、ニトリル系单量体と共重合可能な单量体であれば特に限定しないが、一般にはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類や、N-フェニルマレイミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、(p-ブロモフェニル)マレイミドメタクリレート、シクロヘキシリマレイミド等のマレイミド類、無水マレイン酸、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類等があげられる。

【0035】(メタ)アクリレート類としては炭素数1~4のアルキルエステル、特にメタクリレートが望ましい。

【0036】上記オレフィン系ゴムに上記单量体をグラフト重合せしめるには、一般に上記オレフィン系ゴム存在

下に上記単量体を前記した油溶性あるいは水溶性開始剤および／または紫外線、電子線等の高エネルギー線によって重合させる重合方式が使用され、該重合方式としては塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合等の一般的な方法が適用される。グラフト重合によって得られるグラフトオレフィン系ゴムは、オレフィン系ゴムを幹とし上記単量体の重合鎖を枝とする狭義のグラフト重合体を主成分とし、場合によって該狭義のグラフト重合体にオレフィン系ゴムおよび／または上記単量体から成る重合体がミクロブレンドされているものである。

【0037】以下に各熱可塑性樹脂に適したオレフィン系ゴムのグラフト重合体について説明する。

(1) スチレン系樹脂用グラフト重合体

スチレン系樹脂、特にPS（あるいはHIPS）に対しては、スチレンおよび／またはスチレンと類似な単量体として前記〔スチレン系樹脂〕の項に例示されている他のスチレン系単量体の一一種または二種以上をグラフト重合したオレフィン系グラフト重合体（オレフィン系ゴム含有のスチレンおよび／またはスチレンと類似な単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレングラフトオレフィン系グラフト重合体という）が使用される。該スチレングラフトオレフィン系グラフト重合体は前記スチレン系樹脂、特にPSと略同一なソルビリティーパラメーターを有するスチレン系単量体の重合鎖を枝としているので、PSに対して良好な相容（溶）性を示す。

【0038】スチレン系樹脂、特にAS（あるいはABS）に対しては、スチレン（スチレン化ビニル）および／または他のスチレン系単量体の一一種または二種以上と、アクリロニトリル（シアノ化ビニル）および／または他のニトリル系単量体の一一種または二種以上をグラフト重合したオレフィン系グラフト重合体（オレフィン系ゴム含有のスチレンおよび／または他のスチレン系単量体、またはスチレンと類似な単量体と、アクリロニトリルおよび／または他のニトリル系単量体とのグラフト共重合体で、以下スチレンニトリルグラフトオレフィン系グラフト重合体という）が使用される。上記単量体以外にオレフィン系ゴムには上記単量体と共に重合可能な他の単量体がグラフト共重合されてもよい。このような単量体は〔スチレン樹脂〕の項において例示されている。上記スチレンニトリルグラフトオレフィン系グラフト重合体は前記スチレン系樹脂、特にAS（あるいはABS）と略同一なソルビリティーパラメーターを有するスチレン・ニトリル共重合鎖を枝としているので、AS（あるいはABS）に対して良好な相容（溶）性を示す。

【0039】上記オレフィン系ゴムグラフト重合体においては、オレフィン系ゴムとして単独または二種以上の混合ゴムが用いられてもよい。また該オレフィン系ゴムの含有量が10～80重量%、望ましくは15～75重量%、グラフトに使用されている単量体の含有量（グラフト率）が合計90～20重量%、望ましくは55～2

5重量%であり、スチレンニトリルグラフトオレフィン系ゴムグラフト重合体の場合にはスチレン系単量体が5～95重量%、ニトリル系単量体が95～5重量%の範囲が望ましい。この範囲で上記オレフィン系ゴムグラフト重合体の熱可塑性樹脂に対する相容（溶）性と、該熱可塑性樹脂に対する等価再生性に向上効果即ちサイクルの際の耐衝撃性の低下防止効果とがバランスする。

【0040】もともとオレフィン系ゴムは塗料の付着性は低く、グラフト率が低い該オレフィン系ゴムグラフト重合体を混合した場合は該熱可塑性樹脂成形品への塗膜、およびインキ膜の付着性が低下し好ましくはない。しかし本発明のオレフィン系ゴムグラフト重合体は、ゴム成分がコア、グラフト部分がシェルであるコア・シェル構造をもっているので、グラフト率が90～20重量%である高グラフト率の該オレフィン系ゴムグラフト重合体を該成形用熱可塑性樹脂に混合して使用する限りにおいてその成形品表面に塗装した場合の塗膜の付着性の低下等の問題は起こらない。

【0041】また上記オレフィン系ゴムグラフト重合体の粒子径は分子レベル（すなわち相溶する）から5.0μm（相容して海島構造、もしくはその他の構造をもつ）の範囲が望ましく、さらに0.001～2.0μmの範囲が望ましい。この粒子径範囲で該オレフィン系ゴムグラフト重合体の等価再生性改良効果は特に大きくなる。ゴム粒径が異なるオレフィン系ゴムグラフト重合体を数種類使用することはさらに物性の向上させるので、該オレフィン系ゴムグラフト重合体の添加量を少なくすることができる。

【0042】さらに上記オレフィン系ゴムグラフト重合体は、分子量の尺度であるトルエン可溶分の還元粘度 η_{sp}/c （0.5g/dl、トルエン溶液、30℃測定）が0.30～1.00g/dlの範囲にあることが望ましく、0.50～0.80g/dlの範囲にあることがさらに望ましい。

【0043】上記オレフィン系ゴムグラフト重合体の具体例を示せば、PSあるいはHIPS用としてEPMおよび／またはEPDMにスチレンをグラフト重合したスチレングラフトEPMおよび／またはEPDM（St-g-EPM, St-g-EPDM, St-g-EPM·EPDM）、ASあるいはABS用としてEPMおよび／またはEPDMにアクリロニトリルとスチレンとをグラフト共重合したアクリロニトリル・スチレングラフトEPMおよび／またはEPDM（AnSt-g-EPM, AnSt-g-EPDM、PS用としてエチレン・ブテンゴム（EBM）および／またはエチレン・ブテン・ジエン三次元共重合体（EBDM）にスチレンをグラフト重合したスチレングラフトEBMおよび／またはEBDM（St-g-EBM, St-g-EBDM, St-g-EBM·EBDM）、ASあるいはABS用としてEBMおよび／

またはEBDMにアクリロニトリルとスチレンとをグラフト共重合したアクリロニトリル・スチレングラフトEBMおよび/またはEBDM (AnSt-g-EBM、AnSt-g-EBDM、AnSt-g-EPDM・EBDM) がある。本発明では、ASとAnSt-g-EPMの混合樹脂をEPM-AS、ASとAnSt-g-EPDMとの混合樹脂をEPDM-AS、ASとAnSt-g-EPMおよびAnSt-g-EPDMとの混合樹脂をEPM-EPDM-ASと、PSとSt-g-EPMの混合樹脂をEPM-PS、PSとSt-g-EPDMとの混合樹脂をEPDM-PSと、PSとSt-g-EPMおよびSt-g-EPDMとの混合樹脂をEPM-EPDM-PSと称する。

【0044】(2) PPE系樹脂用グラフト重合体
PPEは前記したようにフェニル基を有する構成ユニットからなり、したがってグラフト分子体としては上記St-g-EPM、St-g-EPDM、St-g-EPM・EPDM、St-g-EBM、St-g-EBDMのようなスチレングラフトオレフィン系ゴムグラフト重合体が選択されることが望ましい、該オレフィン系ゴムグラフト重合体はPP-Eと近似したソルビリティパラメーターを有するスチレン重合鎖を枝として有し、PPE系樹脂と良好な相容(溶)性を有するので、該オレフィン系ゴムグラフト重合体はPPE系樹脂に分離を起こすことなく安定に混合され、該PPE系樹脂の等価再生性を改良する。本発明では、PPEとオレフィン系ゴムグラフト重合体St-g-EPMの混合樹脂をEPM-PPE、St-g-EPDMとの混合樹脂をEPDM-PPEと、St-g-EPMおよびSt-g-EPDMとの混合樹脂をEPM-EPDM-PPEと、EPDM-PPEとの混合樹脂EPM-PS-PPEと、EPDM-PPEとの混合樹脂をEPDM-PS-PPEと、St-g-EPMおよびSt-g-EPDMとの混合樹脂をEPM-EPDM-PPEと、St-g-EPDMを称する。

【0045】(3) オレフィン系樹脂用グラフト重合体
ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂に対してはオレフィン系ゴムはポリオレフィン系樹脂と同一または類似の単量体が共重合されているので前記ポリオレフィン系樹脂、特にPPと略同一なソルビリティーパラメーターを有しているので、良好な相容(溶)性を示すのでそのまで等価再生性改良剤として使用され得るが、St-g-EPM、St-g-EPDM、AnSt-g-EPM、AnSt-g-EPDM等のオレフィン系ゴムグラフト重合体もポリオレフィン系樹脂に対して良好な相容(溶)性を有し、ポリオレフィン系樹脂に機械的物性を付与させるとともに等価再生性改良剤として使用することもできる。

【0046】(B: アクリル系ゴムグラフト重合体) 本発明で使用されるアクリル系ゴムとは、エチルアクリレ

ート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の望ましくは炭素数2~8のアルキル基を有するアクリレートの単独重合体、あるいは上記アクリレートの二種以上の共重合体、あるいは上記アクリレートの一一種または二種以上とブタジエンあるいはEPDMに使用されているものと同様な非共役ジエン化合物、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、スチレン、エチレン、プロピレン等の他の単量体の一種または二種以上の共重合体、さらにはアクリル酸、メタクリル酸、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の官能性单量体、あるいは γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリニアセトキシシラン、p-トリメトキシリルスチレン、p-トリエトキシリルスチレン、p-トリメトキシリル- α -メチルスチレン、p-トリエトキシリル- α -メチルスチレン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル- γ -アミノプロピル)トリメトキシシラン・塩酸塩等の重合性シランカップリング剤との共重合体である。

【0047】汎用のアクリル系ゴムとしては、例えば若干の上記官能性单量体を共重合したポリエチルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、n-ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体、n-ブチルアクリレート-エチレン共重合体、n-ブチルアクリレート- γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン共重合体、n-ブチルアクリレート-ビニルトリメトキシシラン共重合体等であり、望ましいアクリル系ゴムとしてはn-ブチルアクリレート/ブタジエンのモル比が30/70以上であるn-ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体がある。

【0048】上記アクリル系ゴムは通常サスペンション重合、エマルジョン重合等によって製造される。上記アクリル系ゴムは上記オレフィン系ゴムと同様にしてスチレン系单量体あるいはスチレン系单量体とニトリル系单量体とがグラフト重合され、スチレン系樹脂、PPE系樹脂、PC系樹脂との相容(溶)性を付与される。オレフィン系ゴムグラフト重合体と同様相容(溶)性とリサイクルの際の耐衝撃性の低下防止効果とのバランスからみて、該アクリル系ゴムの含有量が10~80重量%、望ましくは15~75重量%、グラフトに使用されている单量体の含有量(グラフト率)が合計90~20重量%、望ましくは55~25重量%であり、スチレン・ニトリルグラフトアクリル系ゴムグラフト重合体の場合にはスチレン系单量体が5~95重量%、ニトリル系单量体が95~5重量%の範囲が望ましい。この範囲で上記アクリル系ゴムグラフト重合体の熱可塑性樹脂に対する相容(溶)性と、該熱可塑性樹脂に対する等価再生性に

向上効果即ちリサイクルの際の耐衝撃性の低下防止効果とがバランスする。

【0049】(C: 添加剤) 本発明の成形用熱可塑性樹脂には、等価再生性機能を損なわない限りにおいては、樹脂の配合時に他の樹脂および添加剤、たとえば顔料、染料、補強剤(硝子繊維、炭素繊維等)、充填剤(カーボンブラック、シリカ、酸化チタン、タルク等)耐熱剤、老化防止剤、酸化劣化防止剤、オゾン劣化防止剤、耐候(光)剤(紫外線吸収剤、光安定剤)、可塑剤、発泡剤、発泡助剤、滑剤、スリップ材、内部離型剤、離型剤、防疊剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、流動性改良剤、帶電防止剤、相容(溶)化剤等を添加することができる。

【0050】(D: 発泡剤) 本発明の成形用熱可塑性樹脂は発泡構造を有する成形品の成形材料として使用されてもよい。その場合には成形材料の溶融物に不活性なガス(たとえば、窒素、炭酸ガス、希ガス等)や空気を吹き込みつつ攪拌する機械発泡、発泡剤を添加して発泡剤の加熱分解により発生するガスによって発泡させる化学発泡、ヘキサン、ヘプタンエチルエーテル等の低沸点溶剤を包被した熱可塑性マイクロカプセルを添加し、該カプセルを加熱破壊して低沸点溶剤を発泡せしめることによって発泡させるマイクロカプセル法等が適用される。

【0051】上記化学発泡に使用される発泡剤としては、たとえば無機系のものとして炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム等酸性炭酸塩、炭酸塩の単独使用、あるいは無機ないし有機酸の組み合わせ、ソジウムボロンハイドレイト、亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩等、有機系のものとしてはジニトロソペンタメチレンナフタレン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ヒドロジカルボンアミドあるいは、アゾジカルボンアミド、それらのアルカリ金属、ないしアルカリ土類金属塩、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)、N·N'-ジメチル-N·N'-ジニトロソテレフタルアミド、ジアゾアミノベンゼン、1·1'-アゾビスホルムアミド等がある。

【0052】〔等価再生性改良剤の添加〕 本発明の等価再生性改良剤は通常粉末、粒状あるいはペレットとして提供されるが、成形材料として使用する熱可塑性樹脂を構成する单量体がグラフト共重合されているので熱可塑性を示しそのままでも成形用熱可塑性樹脂としての使用が可能であるが、上記各成形用熱可塑性樹脂に対して、通常0.1~80重量%程度添加されて機械的物性を向上させるとともに、等価再生性を改良する。

【0053】本発明では上記したように熱可塑性樹脂に等価再生性改良剤を添加し、所望なれば上記添加剤を添加して混練し成形材料とする。上記混練の方法としては、例えは、溶融ブレンド、溶媒キャストブレンド、ラテックスブレンド、ポリマーコンプレックス等の物理的

ブレンド、あるいは溶液グラフトや、Interpenetrating Polymer Network等の化学的ブレンドの手法を用いてポリマーアロイ化するが、特に溶融ブレンド法が好ましい。上記成形材料の混練には少量の溶剤の使用も可能であるが、一般には必要はない。上記材料を混練する装置としてはタンブラー、ヘンシェルミキサー、ロータリーミキサー、スパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等が用いられ、上記混練装置によって上記各材料を均一に分散する。このようにして調製された混合物は、次いで溶融混練した上で、ペレット化する。溶融混練ペレット化には単軸、または多軸押出機を用いるのが一般的であるが、上記押出機以外にはバンバリーミキサー、ローラー、コ・ニーダー、プラストミル、プラベンダーブラウトグラフ等を用いることもでき、これらを回分的、または連続的に運転する。また、溶融混練はせずに、樹脂ペレット、等価再生性改良材、その他添加剤それぞれを混ぜ合わせ、前記混合材を成形用樹脂として使用し成形機加熱筒内で溶融混練するいわゆるモールドブレンドでの実施も可能である。

【0054】〔成形物〕 上記本発明の方法で処理された成形材料を使用して製造される成形品は、原料樹脂に等価再生性改良剤を添加されているから、樹脂の機械的、化学的特徴を利用して、バージン材を使用して成形される成形品と等しい価値を有する自動車、輸送機、OA機器、家電製品の筐体や部品として、あるいは文房具用品、玩具等として、さらにシートまたはフィルム状の成形品はシールや、ラベル等に使用される。成形方法はこれまで知られている通常の熱可塑性樹脂の成形方法が用いられ、たとえば射出成形法; 一般の射出成形(ソリッド成形)法、ガスアシスト成形法(H² M, G P I, R F M等を含む)、発泡成形法、サンドイッチ成形法、2層成形法、2色成形法、多色成形法、多層成形法、混色成形法、タンデム成形法、S Pモールド法等、真空成形法、圧空成形法、押出成形法、異形(型)押出成形法、ブロー成形法、回転成形法、トランスクーラー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法、積層成形法、射出圧縮成形法、圧縮成形法、中空成形法、モノフィラ成形法、注型、粉末成形法、プレス成形等があげられる。特に射出成形においては、反り、変形が少なく、寸法精度が高く、しかも成形収縮率が成形品それぞれの個所で一定であり、しかもバージン材とリサイクルを繰り返したリサイクル材との成形収縮率がほぼ同じになるガスアシスト成形法や発泡成形法が好ましい。

【0055】〔成形品の塗装〕 次に塗装、および塗料について説明する。樹脂成形品は元来様々な色に彩色され、長期の使用により変色や、汚れが発生しているので、そのままリサイクルすると種々の彩色が混合したり、変色や汚れが表面にできたりして外観的に好ましく

ない等価再生成形品となる。国際公開番号WO9738838号公報には、成形品の主成分である樹脂と相容(溶)性をもつ塗料を用いて等価再生成形品を塗装する方法が紹介されている。本発明の成形用熱可塑性樹脂と相容(溶)性を有する樹脂を使用した塗料によって成形品に塗装を施せば、塗膜の分離、剥離をせずに塗膜付きのままで、粉碎し、ペレット化できる。成形用樹脂がスチレン系樹脂の場合、塗料用樹脂としてはスチレン変性アクリル樹脂、アクリル樹脂、成形品に使用される樹脂自身、本発明の等価再生性改良剤自身等がある。上記塗料は溶剤型、エマルション型、ディスペーション型あるいは水溶性塗料、粉体塗料として提供される。

【0056】塗料として上記樹脂以外に顔料、染料、溶剤、表面調整剤、可塑剤、消泡剤、色わかれ防止剤、色むら防止剤、浮き防止剤、界面活性剤、皮張り防止剤、増粘剤、沈澱防止剤、沈降防止剤、流れ止剤、たれ防止剤、防腐剤、防かび剤、紫外線安定剤、難燃剤、防汚剤、つや消し剤等が配合される。

【0057】塗料と類似した組成のものにインキがあり、インキの種類、形態としては、溶剤型、エマルション型、サスペンション型、水溶性型、ハイソリッド型、無溶剤型、粉末インキ等がある。これらインキも塗料と同じように印刷インキ付きでリサイクルを実施する場合には、インキ用樹脂は本発明の該成形用熱可塑性樹脂と相容(溶)性をもつことが好ましく、これらインキに使用される樹脂としては前記塗料用樹脂と同様な樹脂がある。

【0058】〔物性回復、リサイクル助剤〕本発明の該スチレン系樹脂(たとえばEPM-A S、EPDM-P S等)、変性PPE系樹脂成形品(たとえばEPM-P S-PPE、EPDM-PS-PPE等)に、前記記載の相容(溶)性のある樹脂を使用した塗料、および/またはインキを用いて塗装、あるいは印刷した成形品を塗膜、インキ膜の分離、剥離をせずに塗膜、インキ膜付きのままで粉碎し、ペレット化し、あるいは粉碎のままでリサイクルすると、等価成形品成形用熱可塑性樹脂中に前記成形用熱可塑性樹脂と相容(溶)性の乏しい顔料、染料が増えて、結果機械的強度(特に衝撃強度)が低下する。これら低下した機械的強度を回復するために本発明の等価再生性改良剤をリサイクル助剤(特性回復剤)としてリサイクルのつど添加し機械的強度の回復をはかることが望ましい。リサイクル助剤の添加は、

(1) 成形品を粉碎した粉碎材にリサイクル助剤をブレンドして使用する場合、(2) 上記粉碎材とリサイクル助剤をブレンドした混合物を押出機を用いて加熱溶融して、ペレット化して使用する場合、(3) 上記粉碎材を押出機を用いて加熱溶融して、ペレット化して得られたリサイクルペレットにリサイクル助剤をブレンドして使用する場合、(4) さらにリサイクルペレットと、リサイクル助剤をブレンドした混合樹脂ペレットを押出機を

用いて加熱溶融して、再ペレット化して使用する場合、(5) このようにして得られたリサイクル助剤と加熱溶融してペレット化したペレットに、上記粉碎材やリサイクル助剤をブレンドしたりする等の方法がある。

【0059】

【発明の効果】本発明の等価再生性改良剤は熱安定性、耐熱性、耐久性があり、しかも熱可塑性樹脂に対する耐衝撃性向上効果の大きなオレフィン系ゴムやアクリル系ゴムを基材とし、所望なれば該ゴムに対象とする成形用熱可塑性樹脂と相容(溶)するグラフト鎖を形成するから、本発明の等価再生性改良剤は均一に分離することなく熱可塑性樹脂と混合され、極めて効率よく該熱可塑性樹脂の等価再生性(リサイクルによる機械的強度(耐衝撃性)低下防止性)を向上せしめる。したがって該等価再生性改良剤を添加した熱可塑性樹脂は、繰り返しリサイクルを重ねても充分実用的な耐衝撃性を有し、同等な価値を有する成形品、即ち等価成形品の材料として使用することができる。

【0060】

【発明の実施の形態】〔実施例1〕(等価再生性改良剤の比較検討)

アクリロニトリル・スチレン共重合体AS(クララスチックK-1158:住化エービーエス・ラテックス社)を比較組成物Aとし、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS)にAnとStとをブタジエンゴムにグラフト重合したグラフト重合体(An/St=約25/75重量比、グラフト率40重量%、平均ゴム粒径0.4μm)AnSt-g-BDを重量比で85/15で混合したABS樹脂である比較組成物Bを調製した。

【0061】ASにn-ブチルアクリレート・ブタジエン(50/50モル比)共重合体であるアクリル系ゴムにAnとStとを25/75重量比でグラフト重合したグラフト重合体AnSt-g-ACM-BD(グラフト率50重量%)を等価再生性改良剤として重量比で85/15で混合して組成物Aを調製した。

【0062】ASにAnとStとをEPM(E/Pモル比75/25、ムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)50)にグラフト重合したグラフト重合体AnSt-g-EPM(An/EPM/St=約23/22/55重量比(グラフト率78重量%)、平均ゴム粒径1~1.5μm程度)を等価再生性改良剤として重量比で85/15で混合して組成物Bを調製した。

【0063】等価再生性改良剤AnSt-g-EPDM(1)において、EPDMは第三成分がDCPであり、E/P/DCPのモル比が65/25/10、ムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)80、平均ゴム粒径1μm程度、An/EPDM/St=約23/29/48重量比(グラフト率71重量%)のグラフト重合体を、重量比でAS/(AnSt-g-EPDM)=80/20で混合して組成物Cを調製した。また等価再生性改良材An

$S t - g - E P D M(2)$ において第三成分が $D C P$ であり、 $E / P / D C P$ のモル比が $80 / 20 / 5$ 、ムーニー粘度 ($M L_{1+4}$ 、 $100^\circ C$) 25、平均ゴム粒径 $1 \mu m$ 程度、 $A n / E P D M / S t = 約 23 / 14 / 63$ 重量比 (グラフト率 86 重量%) のグラフト重合体を重量比で $A S / A n S t - g - E P D M(2) = 80 / 20$ で混合して組成物Dを調製した。

【0064】上記組成物はそれぞれ射出成形機の加熱筒内で $250^\circ C$ に加熱され、直ちにバージした場合 (バー

ジ品)、0.5時間加熱滞留させた後バージした場合、1時間加熱滞留させた後バージした場合について IZOD 衝撃強度を測定した。なおバージした溶融組成物は直ちに冷水に投入して冷却固化させ、その後固化物を乾燥粉碎し、該粉碎物を使用してテストピースを成形加工した。その結果は表1に示される。

【0065】

【表1】

加熱溶融時間	比較組成物A	比較組成物B	組成物A	組成物B	組成物C	組成物D
バージン材	11.1*	20.3	29.5	41.5	51.8	39
バージ品	10.9*	11.8	28.7	40.5	48.1	38.2
0.5時間加熱溶融滞留品	11.3*	11.4	23.7	未実施	未実施	40.8
1.0時間加熱溶融滞留品	11.6*	9.2	22.7	36.5	44.4	39.6
衝撃強度低下率 (1.0時間滞留)	104.5%	45%	77%	88%	86%	101.5%

ASTM-D 256に準拠して測定

単位: $kg \cdot cm/cm$

*: ノッチなしで測定

【0066】表1を参照するとブタジエンゴムグラフト重合体 $A n S t - g - P B$ を添加された $A S$ (比較組成物B) は、本発明の等価再生性改良剤である $A n S t - g - A C M \cdot P B$ 、 $A n S t - g - E P M$ 、 $A n S t - g - E P D M(1)$ 、 (2) を添加された組成物A、B、C、Dと比べると、衝撃強度の低下が大きく、熱安定性に劣ることが認められ、本発明の組成物A、B、C、Dはいずれも等価再生性に優れており、等価成形品の材料として使用できることが判る。特に E / P 比が大きく、EPDMのムーニー粘度が低く、かつグラフト率の高い $A n S t - g - E P D M(2)$ を等価再生性改良剤として使用した組成物Dは、組成物A、B、Cと比べても衝撃強度の低下が小さい。そして本発明の組成物A、B、C、Dでは、20回以上の繰返しリサイクルに相当する熱ストレス (熱量)、 $250^\circ C$ 、1.0時間加熱でも耐衝撃性はバージン材の70%以上が保証された。

【0067】〔実施例1の追試〕実施例1において組成物B、C、Dで樹脂の熱安定性に差が認められたので、この三つの組成物について TEMによる観察を行った。その結果 $A n S t - g - E P M$ を使用した組成物Bは $A n S t - g - E P M$ の粒子径が $1 \mu m$ と大きく、サラミソーセージ状で分散しており、相容(溶)性に若干の欠陥

が認められ、 $A n S t - g - E P D M(1)$ を使用した組成物Cでは、 $A n S t - g - E P D M$ 粒子相互の融着凝集傾向が認められ、グラフト率の高い $A n S t - g - E P D M(2)$ を使用した組成物Dでは $A n S t - g - E P D M$ 粒子は組成物Cよりも小さいことが認められた。

【0068】したがって EPM系グラフト重合体よりも EPDM系グラフト重合体の方が $A S$ への分散性が良く、さらに EPDM系グラフト重合体でも 20 重量% 添加よりも低い 15 重量% 添加の方が $A S$ への分散性が良く、そして分散性が良ければ等価再生性も大きいことが類推される。

【0069】〔比較テスト1〕

(1) EPDMのムーニー粘度

$A n S t - g - E P D M(2)$ と同組成でムーニー粘度 ($M L_{1+4}$ 、 $100^\circ C$) が 145 および 160 の EPDM を使用した $A n S t - g - E P D M$ を使用して組成物Dと同組成の組成物D-1、D-2を調製した。この組成物D-1、D-2を射出成形機の加熱筒内で $250^\circ C$ 、1時間加熱滞留させた後バージした場合について IZOD 衝撃強度を測定した結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

IZOD衝撃強度 ($kg \cdot cm/cm$)

	バージン材	1.0時間加熱溶融滞留品	比率 (%)
組成物D-1	38.1	35.0	91.9
組成物D-2	38.2	30.5	79.8

【0071】表2によれば、ムーニー粘度 145 の EPDM を用いた組成物D-1はムーニー粘度 160 の EP

DM を用いた組成物D-2に比して、耐衝撃強度の低下が格段に小さく、また組成物D-2はバージン材の 80

%以上を達成できないことが確認された。したがって等価再生性が良好であるためには、等価再生性改良剤を使用するEPDMのムーニー粘度が低い方が望ましく、150以下であれば充分な等価再生性改良効果がみられる。

【0072】(2) EPDMのE/P比

AnSt-g-EPDM(2)と同組成で使用したEPDMのE/Pモル比が65/35および55/45である

IZOD衝撃強度 (kg·cm/cm)

	バージン材	1. 0時間加熱溶融帶溜品	比率 (%)
組成物D-3	37.8	33.4	88.4
組成物D-4	36.4	27.6	75.7

【0074】表3によれば、E/Pモル比が65/35のEPDMを用いた組成物D-3はE/Pモル比が55/45のEPDMを用いた組成物D-4に比して、耐衝撃強度の低下が格段に小さく、また組成物D-4はバージン材の80%以上を達成できないことが確認された。したがって等価再生性が良好であるためには、等価再生性改良剤に使用するEPDMのE/P比が大きいエチレンリッチの方が望ましく、E/P比が60/40以上であれば充分な等価再生性改良効果がみられる。

AnSt-g-EPDMを使用して組成物Dと同組成の組成物D-3、D-4を調製した。この組成物D-3、D-4を射出成形機の加熱筒内で250°C、1時間加熱滞留させた後バージン材と比較した場合についてIZOD衝撃強度を測定した結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

IZOD衝撃強度 (kg·cm/cm)

	バージン材	1. 0時間加熱溶融帶溜品	比率 (%)
組成物D-3	37.8	33.4	88.4
組成物D-4	36.4	27.6	75.7

【0075】(3) グラフト率

AnSt-g-EPDM(2)と同組成でグラフト率23重量%および17重量%であるAnSt-g-EPDMを使用して組成物Dと同組成の組成物D-5、D-6を調製した。この組成物D-5、D-6を射出成形機の加熱筒で250°C、1時間加熱滞留させた場合についてIZOD衝撃強度を測定した結果を表4に示す。

【0076】

【表4】

IZOD衝撃強度 (kg·cm/cm)

	バージン材	1. 0時間加熱溶融帶溜品	比率 (%)
組成物D-5	38.8	34.5	88.9
組成物D-6	34.4	25.0	72.7

【0077】表4によれば、グラフト率23重量%のAnSt-g-EPDMを使用したD-5はグラフト率17重量%のAnSt-g-EPDMを使用したD-6に比して、耐衝撃強度の低下が格段に小さく、また組成物D-6はバージン材の80%以上を達成できないことが確認された。また組成物D-6はバージン材でも組成物D-5に比して耐衝撃性が悪くなる。したがって等価再生性が良好であるためには等価再生性改良剤のグラフト率が高い方が良く、20%以上であれば充分な等価再生性改良効果がみられる。

【0078】〔実施例2〕(等価再生性評価試験結果；その1)

下記に示す組成の熱可塑性樹脂組成物を調製した。

熱可塑性樹脂/等価再生性改良剤(重量比)

組成物1 AS/AnSt-g-EPDM(3)=80/20

組成物2 PS/St-g-EPDM=75/25

組成物3 PS/PPE/St-g-EPDM=37.5/50/12.5

上記等価再生性改良剤AnSt-g-EPDM(3)においてEPDMはE/P/DCPのモル比が70/25/5、ムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)100、An/St=約25/75重量比でグラフト率は45重量%である。またSt-g-EPDMにおいてEPDMはE/P/DCP=65/25/5、ムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)60、平均ゴム粒径1μm、ゴム含有率38重量%、Stのグラフト率は50重量%のグラフト重合体である。

【0079】上記各組成物を使用して射出成形によって

長さ：500mm、巾：500mm、高さ：30mm、肉厚3mmの箱形成形品(電子プリンター筐体)を製造し、該成形品を粉碎し、ペレット化工程を3ターン繰り返し、各ターンごとの樹脂物性を測定し表7に示した。また表7には各ターンごとの成形品に表5に示す塗料と、表6に示す希釀剤とを用いて塗装した塗装成形品(乾燥塗膜の膜厚が15μm)を塗膜の分離等をせずに塗膜付きのままで粉碎し、ペレット化し、3ターンリサイクルした場合のIZOD衝撃強度の変化も示した。

【0080】

【表5】

塗料組成

No	原 材 料	配合量(wt%)
1	ステレン変性アクリル樹脂ワニス	50
2	酸化チタン	16
3	炭酸カルシウム	5
4	タルク	5
5	酢酸エチル	8
6	メチルイソブチルケトン	8
7	イソブタノール	7.7
8	添加剤(表面調整剤)	0.3

No. 1のステレン変性アクリル樹脂ワニスは、ABS、HIPS、変性PPE樹脂とは相溶性を示す塗料用樹脂で大日本インキ化学工業㈱製のステレン変性アクリル樹脂ワニスで商品名：アクルティック56-1155である。

【0081】

【表6】

希釈剤組成

No	原 材 料	配合量(wt%)
1	酢酸エチル	40
2	イソブタノール	25
3	ジアセトンアルコール	20
4	ブチルセロソルブ	15

【0082】

【表7】

塗装組成

評価項目	単位	組成物1／塗装なし			組成物2／塗装なし			組成物3／塗装なし						
		バージ材	19-ソ	29-ソ	39-ソ	バージ材	19-ソ	29-ソ	39-ソ	バージ材	19-ソ	29-ソ		
熱的性質	荷重たわみ温度 (18.6kg荷重)	°C	86.1	86.2	86.7	87.7	85.0	85.6	85.9	85.5	87.7	89.6	90.4	89.7
機械的性質	破断点強度	kg/cm ²	489.6	492.2	493.5	469.4	222.5	229.2	239.0	242.9	468	473	479	508
	引張破断点強度	%	16.6	15.3	15.4	14.8	72.1	39.6	47.2	47.3	35.0	34.4	41.2	36.7
	曲げ降伏点強度	kg/cm ²	760.6	767.7	765.3	765.2	340.5	339.5	338.6	342.2	755	778	788	787
	曲げ弾性率	kg/cm ²	27600	27500	27500	27800	20399	20760	20861	20907	22200	22600	22900	22600
	IZOD衝撃強度	kg·cm/cm	18.8	18.8	18.7	18.9	6.5	6.4	6.5	6.9	13.3	13.3	13	13.1
その他	耐候(光)性	色差△E	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	未測定	未測定	未測定	未測定
IZOD衝撃強度の低下率(%)			-	0	0.05	+1	-	1.5	0	+6	-	0	2	1.5

評価項目	単位	組成物1／塗装あり			組成物2／塗装あり			組成物3／塗装あり						
		バージ材	19-ソ	29-ソ	39-ソ	バージ材	19-ソ	29-ソ	39-ソ	バージ材	19-ソ	29-ソ		
機械的性質	IZOD衝撃強度	kg·cm/cm	18.8	17.4	16	15.1	6.5	6.3	6.1	6.3	13.1	12.7	12.0	11.9

測定法：荷重たわみ温度：ASTM-D468 破断点強度：ASTM-D638 引張破断点強度：ASTM-D638
曲げ降伏点強度：ASTM-D790 曲げ弾性率：ASTM-D790 IZOD衝撃強度：ASTM-D256 に準拠

【0083】本実施例の組成物2ではリサイクルを繰り返すと、衝撃強度に若干の向上が認められたが、これはSt-g-E PDMが押出機を用いて温度と圧力を掛け

ることで相転換し、外側にE PDM、内部にStグラフト鎖が配置されることによって更さらに相容(溶)性が向上した結果である。表7をみると、塗装を行わずにリ

サイクルを繰り返しても本実施例の場合は殆ど樹脂物性が低下しないが、塗装を行った場合は、塗膜中の顔料が樹脂に混入することによって衝撃強度は塗装しない試料に比較して若干低下することが確認された。更さらに表8には各ターンごとの成形品の塗膜密着性が評価された

が、表8に示すようにいずれも塗膜の密着性は良好であった。

【0084】

【表8】

評価項目	試験方法および条件	判定事項	検体5～25
付着性	基盤目セロテープ剥離(1mm×1mm 100個)	100/100	100/100
鉛筆硬度	三菱鉛筆ユニ、荷重5N (500gr), 45°表面にて判定	H B以上	F
耐衝撃性	デュポン式試験機 1/2φ 500gr	外観付着性に異常無い事	合格
耐湿性	40°C, 90%RH中120hrs	外観付着性に異常無い事	合格 100/100
耐アルカリ性	花王石鹼マイペット5%水溶液塗布後、40°C, 90%RH中120hrs	外観付着性に異常無い事	合格 100/100
耐熱性	60°C, 120hrs 放置	外観付着性に異常無い事	合格 100/100
耐温度サイクル	60°C→20°C各3hrs、移動30minを1サイクルとして、10サイクル	外観付着性に異常無い事	合格 100/100
耐温水性	40°C, 120hrs 浸漬	外観付着性に異常無い事	合格 100/100

検体5：組成物1

検体6：組成物2

検体7：組成物3

検体8：検体5材料のリサイクル1ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体9：検体5材料のリサイクル2ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体10：検体5材料のリサイクル3ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体11：検体6材料のリサイクル1ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体12：検体6材料のリサイクル2ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体13：検体6材料のリサイクル3ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体14：検体7材料のリサイクル1ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体15：検体7材料のリサイクル2ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体16：検体7材料のリサイクル3ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体17：検体5材料の塗装成形品のリサイクル1ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体18：検体5材料の塗装成形品のリサイクル2ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体19：検体5材料の塗装成形品のリサイクル3ターン

目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体20：検体6材料の塗装成形品のリサイクル1ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体21：検体6材料の塗装成形品のリサイクル2ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体22：検体6材料の塗装成形品のリサイクル3ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体23：検体7材料の塗装成形品のリサイクル1ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体24：検体7材料の塗装成形品のリサイクル2ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

検体25：検体7材料の塗装成形品のリサイクル3ターン目の再生ペレットを用いて成形加工した成形品

【0085】〔実施例3〕（塗膜混入によって低下した物性の回復）

前記表7中の1, 2, 3ターンそれぞれのペレット（塗膜中の顔料等が混入して衝撃強度が低下したペレット）に衝撃強度回復を目的に、実施例1のA n S t - g - E P D M(2)（組成物Dに使用されている等価再生性改良剤）、S t - g - E P D M（実施例2の組成物2に使用されている等価再生性改良剤）をそれぞれ添加し、I Z O D衝撃強度測定用に試験片を成形加工し、A S T M-D 256に準拠して、I Z O D衝撃強度を測定した（表9）。

【0086】

【表9】

リサイクル助材添加量 (w t %)	組成物1／塗装あり*1			組成物2／塗装あり*2			組成物3／塗装あり*2		
	19-ン	29-ン	39-ン	19-ン	29-ン	39-ン	19-ン	29-ン	39-ン
1	18.4	17.0	15.5	6.9	6.2	6.3	12.9	12.5	12.2
3	20.3	19.0	17.7	7.3	7.2	7.1	14.5	14.3	12.4
5	21.6	20.9	18.7	7.7	7.5	7.7	16.8	15.7	14.2
7	—	21.5	19.8	8.2	—	7.9	17.6	18.0	16.5
9	—	—	20.8	8.9	—	8.7	20.1	19.7	17.7

単位 : kg - cm

*1 : リサイクル助材は AnSt-g-E PDM(2)

*2 : リサイクル助材は St-g-E PDM(1)

【0087】表9の結果から塗膜の混入によって低下した衝撃強度は、成形用熱可塑性樹脂と相容（溶）性を示すAnSt-g-E PDMあるいはSt-g-E PDMのような等価再生性改良剤を加えることによって回復可能であることが確認できた。さらに前記塗膜およびリサイクル助剤の混入に起因する成形上の不具合（焼け、シルバー等）の発生は確認されなかった。

【0088】〔実施例4〕（発泡体廃棄物を利用した樹脂の製造）

発泡ポリスチレンを加熱減容し、ペレット化した再生PSペレット75重量部に、等価再生性改良剤として組成物2のSt-g-E PDMを25重量部を前記実施例2と同様な装置、方法を用いて混ぜ合わせ混合樹脂ペレットを得た。この混合樹脂ペレットをASTM-D468に準拠して、IZOD衝撃強度の試験片を成形加工し、IZOD衝撃強度を測定したところ、5.5kg-cm/cmであった。比較として前記再生PS75重量部とSt-g-BD（グラフト率50重量%，ゴム含有量50%）を25重量部の混合樹脂ペレットを同様な装置、方法を用いてペレット化した。このようにして得られた再生ペレットのIZOD衝撃強度は5.3kg-cm/cmであった。

【0089】本実施例では、発泡ポリスチレンの場合を示したが、その他変性PPE系樹脂に断熱、防音等を目的に発泡ポリスチレン、もしくは該発泡ポリスチレンが組み込まれた熱可塑性樹脂成形物（例えば発泡ポリスチレンが貼り合わされたHIPSのブロード成形品）を材質ごとの分離等をせずにそのまま、粉碎し、ペレット化したリサイクル材に本発明の等価再生性改良剤を添加することも可能である。

【0090】〔実施例5〕（モールドブレント）

AnSt-g-E PDM(2)が90重量部、酸化チタン10重量部の混合物を前期実施例2と同様な装置でペレット化し、マスター・バッチAを作成した。このマスター・バッチAと、AS樹脂と、AnSt-g-E PDM(2)とをそれぞれ重量比が5/80/15で混合したペレットを用いて、モールドブレンド可能かを評価するため、射出成形機を使用して成形加工し成形加工性の評価を実施した。

【0091】その結果、顔料（酸化チタン）、およびAnSt-g-E PDM(2)の分散は十分であり、色斑の発生は認められなかった。これらの材料が混ぜ合わされたことに起因する成形加工上の不具合（焼け、シルバー等）の発生は確認されなかった。

【0092】本実施例には、AnSt-g-E PDM(2)とAS樹脂を使用した場合を例示したが、St-g-E PDMとPS樹脂、あるいはPPE系樹脂、PC系樹脂とのモールドブレンドも可能である。

【0093】〔実施例6〕（アクリル系ゴム等価再生性改良剤）

n-ブチルアクリレート-ブタジエン共重合体（n-ブチルアクリレート/ブタジエン=50/50モル比）からなるアクリル系ゴムにAnとStとを25:75重量比でグラフト重合して等価再生性改良剤AnSt-g-ACM·BD（グラフト率50重量%）を製造した。上記AnSt-g-ACM·BDをAS樹脂に15重量%添加した組成物4について、実施例2と同様なりサイクル試験を行った。その結果は表10に示される。

【0094】

【表10】

評価項目		測定法	単位	組成物4／塗装なし			
				バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
熱的性質	荷重たわみ温度 (18.6kg 荷重)	ASTM-D468	°C	82.8	84.4	85.3	84.5
機械的性質	破断点強度	ASTM-D638	kg/cm ²	305	306	306	303
	引張破断点強度	ASTM-D638	%	89	85	89	85
	曲げ降伏点強度	ASTM-D790	kg/cm ²	442	441	441	436
	曲げ弾性率	ASTM-D790	kg/cm ²	13200	13300	13000	13300
	I Z O D衝撃強度	ASTM-D256	kg·cm/cm	34.2	32.4	30.5	29.3
その他	耐候(光)性	FOM 120hrs照射	色差△E	1.2	1.2	1.3	0.9
I Z O D衝撃強度の低下率(%)				-	5.3	5.9	3.9

【0095】表10の結果をみれば、AnSt-g-ACM・BDによって等価再生性を改質されたAS樹脂は、リサイクルを繰返しても物性劣化の小さい熱安定性に優れたものであり、各サイクル毎の衝撃強度低下率10%以下(元の成形品の90%以上の衝撃強度)を達成し、等価成形品の材料として使用できることが確認された。

【0096】〔比較テスト2〕

(1) BA/BD比

I Z O D衝撃強度(kg·cm/cm)

	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
組成物4-1	34.8	31.0	27.3	24.1
低下率(%)	-	11	12	11.7

【0098】表11によれば、表10の組成物4と比べて各サイクル毎の衝撃強度の低下率は大きく、10%以下(元の成形品の90%以上の衝撃強度)を達成することができないことが確認された。充分な等価再生性改良効果を得るには、BA/BDモル比が35/65以上であることが望ましい。

【0099】(2) グラフト率

I Z O D衝撃強度(kg·cm/cm)

	バージン材	1ターン	2ターン	3ターン
組成物4-2	33.8	31.8	29.8	28.0
低下率(%)	-	5.9	6.3	6.0
組成物4-3	32.4	28.4	24.7	21.9
低下率(%)	-	12.4	13.0	11.3

【0101】表12によれば、グラフト率18重量%のAnSt-g-ACM・BDを使用した組成物4-3はグラフト率23重量%の組成物4-2に比して各ターン毎の衝撃強度低下率が大きく、10%以下を確保できないことが確認された。良好な等価再生性改良効果を得る

n-ブチルアクリレート(BA)/ブタジエン(BD)のモル比が25/75であるアクリル系ゴムを使用した実施例6と同様な組成のAnSt-g-ACM・BD(グラフト率50重量%)を作成し、該等価再生性改良剤を使用して組成物4と同様な組成で組成物4-1を調製し、実施例2と同様なリサイクル試験を行った。その結果は表11に示される。

【0097】

【表11】

実施例6のAnSt-g-ACM・BDと同様な組成でグラフト率23重量%と18重量%のアクリル系ゴムを使用して組成物4と同様な組成で組成物4-2、4-3を調製し、実施例2と同様なリサイクル試験を行った。その結果は表12に示される。

【0100】

【表12】

には、グラフト率20重量%以上であることが望ましい。

【0102】〔実施例7〕(等価再生性評価試験結果；その2)

実施例1の組成物Aを用いて、実施例2と同様なリサイ

クル試験を行った。その結果は表13に示される。

【0103】

【表13】

評価項目	測定法	単位	組成物B／塗装なし				
			バージ材	1ターン	2ターン	3ターン	
熱的性質	荷重たわみ温度 (18.6kg 荷重)	ASTM-D468	°C	85.5	85.8	85.3	85.5
機械的性質	破断点強度	ASTM-D638	kg/cm ²	328	331	333	330
	引張破断点強度	ASTM-D638	%	14	12	15	14
	曲げ降伏点強度	ASTM-D790	kg/cm ²	482	488	491	488
	曲げ弾性率	ASTM-D790	kg/cm ²	16400	16500	16500	16300
	IZOD衝撃強度	ASTM-D256	kg-cm/cm	36.3	34.6	33.2	31.8
	IZOD低下率(%)		-	4.7	4.0	4.0	

【0104】表13の結果をみれば、AnSt-g-A CM・BDによって等価再生性を改質されたAS樹脂は、熱安定性が優れたものであり、各サイクル毎の衝撃強度低下率10%以下（元の成形品の90%以上の衝撃強度）を達成し、等価成形品の材料として使用できることが確認された。

【0105】〔実施例8〕（PP樹脂の改質）

住友化学工業（株）製ポリプロピレン樹脂（商品名、およびグレード：住友ノープレンZ114A（ナチュラルカラー））と実施例1の組成物Dのグラフト重合体を使用したEPDMを重量比80/20で混合し、160°C20分間ニーダーで溶融混練し、圧延ローラーを用いてシート状に押出し、得られたシートを冷却固化後、カットして上記混合樹脂の角ペレットを得た。

【0106】前記混合樹脂のIZOD衝撃強度は30.0kg-cm/cmと、Z114A単独の場合のIZOD衝撃強度6.9kg-cm/cmと比べて飛躍的に向上した。

【0107】〔実施例8〕（ABS, HIPSの改質）

比較組成物B（ABS）/組成物D=50/50の重量比で混合した混合樹脂（IZOD衝撃強度は32.3kg-cm/cm）を、実施例1記載の方法での耐熱性を評価したところ、IZOD衝撃強度は21.1kg-cm/cmを示し、機械的物性の低下は認められたが、実施例1の比較組成物Bよりは低下が少ないことが確認された。

【0108】この様に熱安定性の良くない樹脂組成物に本発明の等価再生性改良剤を添加することで熱安定性を向上させる効果がある事が確認された。同様に、HIPS樹脂（ポリスチレン403R（ナチュラルカラー）：A&Mスチレン社製）単独の耐熱性は、未加熱樹脂=8.0kg-cm/cm、250°Cで1時間加熱溶融樹脂=3.2kg-cm/cm、前記ポリスチレン403R/組成物2=50/50混合樹脂の場合は、8.9kg-cm/cmが、5.6kg-cm/cm、組成物2、および403Rの主成分であるPSは11.8kg-cm/cm（ノッチなし）が、11.7kg-cm/cm（ノックなし）の結果であった。

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月28日（2001.11.28）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】成形用熱可塑性樹脂に、該成形用熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体をグラ

フト重合させることによって該樹脂との相容(溶)性を付与したオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを等価再生性改良剤として添加したことを特徴とする等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項2】該等価成形品成形用熱可塑性樹脂は、250℃で1.0時間の加熱によってIZOD衝撃強度(ASTM-D256)がバージン樹脂の70%以上確保されている成形用熱可塑性樹脂である請求項1に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項3】該オレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムへの該単量体のグラフト率は20重量%以上である請求項1～2に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項4】該成形用熱可塑性樹脂はスチレン系単量体を重合させた樹脂であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体である。請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項5】該成形用熱可塑性樹脂はニトリル系単量体・スチレン系単量体との共重合体であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにニトリル系単量体とスチレン系単量体とがグラフト重合されているグラフト重合体である請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項6】該成形用熱可塑性樹脂はポリフェニレンエーテル系樹脂またはポリフェニレンエーテルとポリスチレンとのポリマー・アロイであり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体である請求項1～3に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項7】該等価再生性改良剤はエチレン・プロピレン共重合体および／またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体にスチレン系単量体および／またはニトリル系単量体をグラフト重合させたゴム状重合体である。請求項1～6に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項8】該エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体はエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン三元共重合体である請求項7に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項9】該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体中のエチレン／プロピレンモル比は60／40以上である請求項7または8に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項10】該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体のムーニー粘度(ML₁₊₄, 100℃)は5～150である。請求項7～9に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項11】該アクリル系ゴムはn-ブチルアクリレート／ブタジエンのモル比が50／50以上である請求

項1～6に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項12】該アクリル系ゴムにはニトリル系単量体とスチレン系単量体とが20／80～30／70の重量比でグラフト重合されている請求項1～6および11に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【請求項13】請求項1～12に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂の成形品のスクラップから得られる成形材料によって等価成形品を成形することを特徴とする熱可塑性樹脂の等価再生方法

【請求項14】該等価成形品のIZOD衝撃強度(ASTM-D256)が一つ前の成形品の90%以上である。請求項13に記載の等価成形品成形用熱可塑性樹脂

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来の課題を解決する手段として、成形用熱可塑性樹脂に、該成形用熱可塑性樹脂を構成する単量体と同一または類似の単量体をグラフト重合させることによって該樹脂との相容(溶)性を付与したオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムを等価再生性改良剤として添加した等価成形品成形用熱可塑性樹脂を提供するものである。該等価成形品成形用熱可塑性樹脂は、250℃で1.0時間の加熱によってIZOD衝撃強度(ASTM-D256)が未加熱樹脂、即ちバージン樹脂の70%以上確保されている成形用熱可塑性樹脂であることが望ましい。さらに該オレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムへの該単量体のグラフト率は20重量%以上であることが望ましい。また該成形用熱可塑性樹脂は耐衝撃性スチレン系単量体を重合させた樹脂であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体であることが望ましく、該成形用熱可塑性樹脂はジエン系ゴムが添加されているアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体であり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにニトリル系単量体とスチレン系単量体とがグラフト重合されているグラフト重合体であることが望ましい。さらに例えば該成形用熱可塑性樹脂はポリフェニレンエーテル(PPE)系樹脂またはポリフェニレンエーテルとポリスチレンとのポリマー・アロイであり、該等価再生性改良剤はオレフィン系ゴムおよび／またはアクリル系ゴムにスチレン系単量体がグラフト重合されているグラフト重合体であることが望ましい。また該等価再生性改良剤はエチレン・プロピレン共重合体および／またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体にスチレン系単量体および／またはニトリル系単量体をグラフト重合させた

ゴム状重合体である事が望ましい。該エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体はエチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン三元共重合体であることが望ましく、該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体中のエチレン/プロピレンモル比は60/40以上であることが望ましい。また該エチレン・プロピレン共重合体またはエチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体のムーニー粘度(ML₁₊₄、100℃)は5~150であることが望ましい。該アクリル系ゴムはn-ブチルアクリレート/ブタジエンのモル比が50/50以上であることが望ましく、また該アクリル系ゴムにはアクリロニトリルとスチレンとが20/80~30/70の重量比でグラフト重合され

ていることが望ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】さらにまた本発明は等価成形品成形用熱可塑性樹脂の成形品のスクラップから得られる成形材料によって等価成形品を成形する熱可塑性樹脂の等価再生方法を提供するものである。なお、該等価再生方法において該等価成形品のIZOD衝撃強度(ASTM-D256)が一つ前の成形品の90%以上であることが望ましい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷C08L 25:12
71:12

識別記号

F I

C08L 25:12
71:12

(参考)